

Ipre

PATENT APPLICATION

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q81043

Tetsuya WATANABE, *et al.*

Appln. No.: 10/826,254

Group Art Unit: not yet assigned

Confirmation No.: not yet assigned

Examiner: not yet assigned

Filed: April 19, 2004

For: OPTICAL INFORMATION-RECORDING MEDIUM AND DYE

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

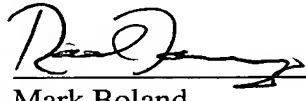
Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

for  ^{Reg. No.} 47,125
Mark Boland
Registration No. 32,197

Enclosures: Japan 2003-117104

Date: June 29, 2004

Inventor's name: Tetsuya WATANABE, et al.
Title: Optical information-recording medium and dye
Application No.: 10/826,254
Filed: April 19, 2004
Group Art Unit: Not yet assigned
SUGHRUE Reference No.: Q81043
SUGHRUE Telephone No.: 202-293-7060

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 2 日
Date of Application:

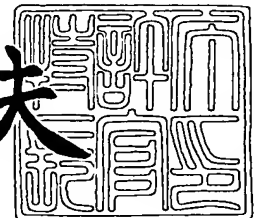
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 7 1 0 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 1 7 1 0 4]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 5 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 4 6 5 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P044649

【提出日】 平成15年 4月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 渡辺 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 千 昌一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 御子柴 尚

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

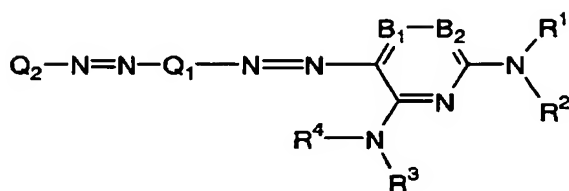
【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
 【発明の名称】 光情報記録媒体および色素
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上にレーザー光照射による情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式 (I) で表わされる色素を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

【化 1】



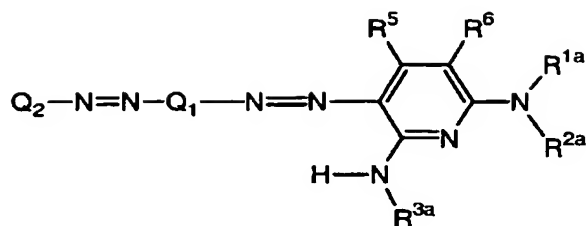
(I)

式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立に、水素原子または置換基を表わす。 B_1 および B_2 は、各々 $=CR^5-$ および $-CR^6=$ を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^5-$ または $-CR^6=$ を表す。 R^5 、 R^6 は各々独立に、水素原子または置換基を表わす。 Q_1 は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換の2価のヘテロ環基を表わす。 Q_2 は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

【請求項 2】 一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わすことを特徴とする請求項 1 記載の光情報記録媒体。

【請求項 3】 記録層に含有される色素が下記一般式 (II) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の光情報記録媒体：

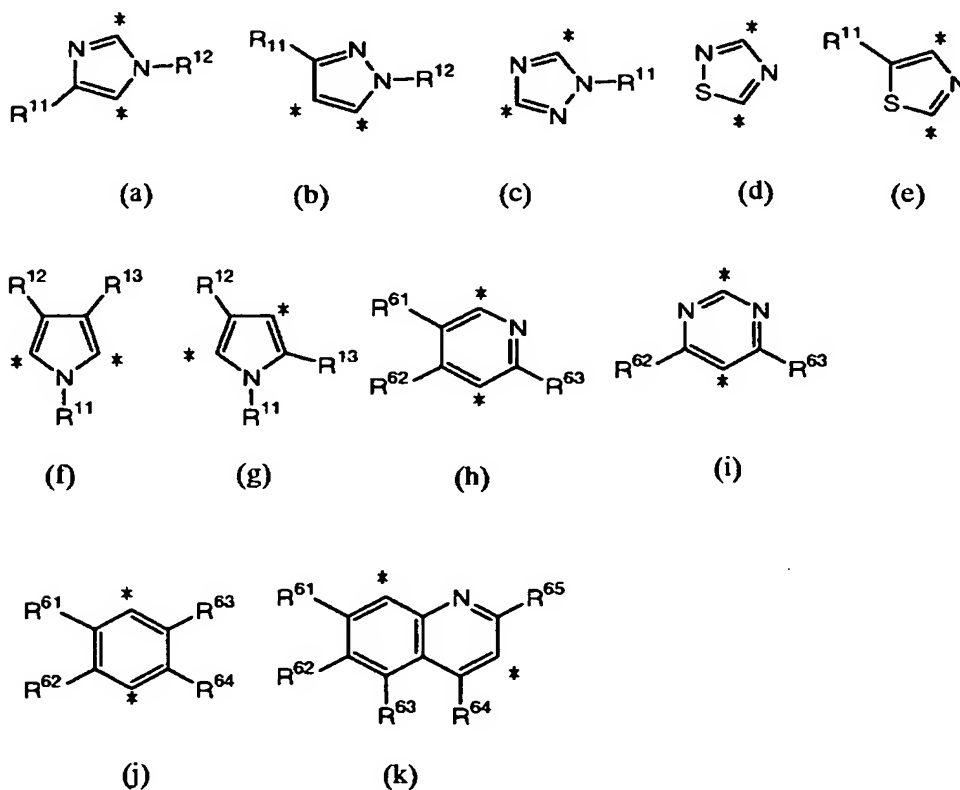
【化 2】



(II)

一般式 (II) 中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} は、各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。 R^5 、 R^6 は、各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。 Q_2 は置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。 Q_1 は、下記の式 (a) ~ (k) から選択される構造の基を表わす。これらは2価の連結基であり、連結可能な位置 (*) がどの方向のアゾ基と連結されても良い。

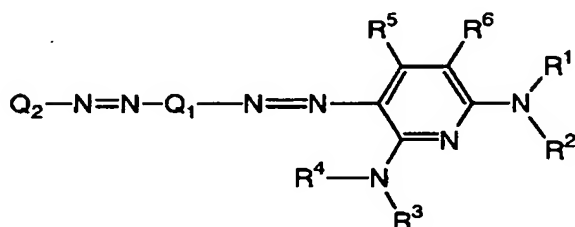
【化 3】



式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} は各々独立に水素原子、または置換基を表わす。

【請求項4】 基板上にレーザー光照射による情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式 (III) で表わされる色素と金属、または金属酸化物とから形成される金属アゾキレート色素を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

【化4】



(III)

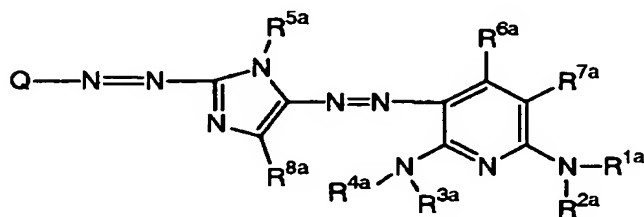
式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立に、水素原子、または置換基を表わす。 Q_1 は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換の2価のヘテロ環基を表わす。 Q_2 は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

【請求項5】 前記色素層の屈折率 (n) が、 $2.0 < n < 2.7$ であり、消衰係数 (k) が、 $0.03 < k < 0.10$ であることを特徴とする請求項1～4に記載の光情報記録媒体。

【請求項6】 下記一般式 (IV) で表されることを特徴とする色素。

一般式 (IV)

【化5】



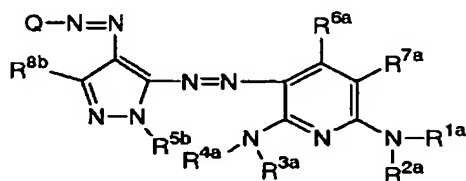
一般式 (IV) 中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} は、各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換も

しくは無置換のヘテロ環基を表わす。R^{6a}、R^{7a}、R^{8a}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。Qは置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

【請求項 7】 下記一般式 (V) で表されることを特徴とする色素。

一般式 (V)

【化 6】



一般式 (V) 中、R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}、R^{4a}、R^{5b}は、各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。R^{6a}、R^{7a}、R^{8b}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。Qは置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー光を用いて情報の記録および再生が可能な光情報記録媒体に関するものである。特に本発明は、特定の構造のアゾ色素を含有し、レーザー光を用いて情報を記録するのに適したヒートモード型の光情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、レーザー光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体（光ディスク）が知られている。この光ディスクは、追記型 CD（所謂 CD-R）とも称され、その代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる光反射層、さらに樹脂製の保護層がこの順に積層状態で設けられている。そしてこの CD-R への情報の記録は、近赤外域のレーザー

光（通常は780nm付近の波長のレーザー光）をCD-Rに照射することにより行われ、記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的变化（例えば、ピットの生成）が生じてその光学的特性を変えることにより、情報が記録される。一方、情報の読み取り（再生）もまた記録用のレーザー光と同じ波長のレーザー光を照射することにより行われ、記録層の光学的特性が変化した部位（記録部分）と変化しない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより情報が再生される。

【0003】

近年、記録密度のより高い光情報記録媒体が求められている。このような要望に対して、追記型デジタル・ヴァサタイル・ディスク（所謂DVD-R）と称される光ディスクが上市されている。このDVD-Rは、照射されるレーザー光のトラッキングのための案内溝（プレグループ）がCD-Rに比べて半分以下（0.74～0.8μm）と狭く形成された透明な円盤状基板上に、色素からなる記録層、そして通常は該記録層の上に光反射層、そして更に必要により保護層を設けてなるディスクを二枚、あるいは該ディスクと同じ形状の円盤状保護基板とを該記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造を有している。DVD-Rへの情報の記録再生は、可視レーザー光（通常は、630nm～680nmの範囲の波長のレーザー光）を照射することにより行われ、CD-Rより高密度の記録が可能であるとされている。このような光記録材料に使用される色素として、アゾ色素と金属から形成されるアゾ金属キレート色素が開示されている。代表的なものは、下記特許文献1、2、3、4、5、6である。

【0004】

【特許文献1】

特開昭63-9577号公報

【特許文献2】

特開昭63-9578号公報

【特許文献3】

特開昭63-9579号公報

【特許文献4】

特開平 3-268994 号公報

【特許文献 5】

特開平 8-156408 号公報

【特許文献 1】

特開平 9-277703 号公報

【0005】

最近、インターネット等のネットワークやハイビジョン TV が急速に普及している。また、HDTV (High Definition Television) の放映も間近にひかえて、画像情報を安価簡便に記録するための大容量の記録媒体の要求が高まっている。DVD-R は、大容量の記録媒体としての地位をある程度までは確保されるものの、将来の要求に対応できる程の充分大きな記録容量を有しているとは言えない。そこで、DVD-R よりも更に短波長のレーザー光を用いることによって記録密度を向上させ、より大きな記録容量を備えた光ディスクの開発が進められている。

有機色素を含む記録層を有する光情報記録媒体において、記録層側から光反射層側に向けて波長 530 nm 以下のレーザー光を照射することにより、情報の記録再生を行う記録再生方法が開示されている。具体的には、記録層の色素として、ポルフィリン化合物、アゾ系色素、金属アゾ系色素、キノフタロン系色素、トリメチンシアニン色素、ジシアノビニルフェニル骨格色素、クマリン化合物、ナフトロシアニン化合物等を用いた光ディスクに、青色 (波長 430 nm、488 nm) 又は青緑色 (波長 515 nm) のレーザー光を照射することにより情報の記録再生を行う情報記録再生方法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者の検討によれば、上記公報に記載された公知の色素を使用した光ディスクでは反射率や変調度などの記録特性が満足できるレベルではなく、また保存安定性においても充分でないことから更に改良を要することが判明した。

一方、光記録ディスクを安価に製造するためには、色素を溶剤に溶解しインク

(塗工液)を調製し、スピンコート法によって塗布して製造する方法が好ましい。しかし、光記録ディスクに使用する色素の溶剤に対する溶解性や溶解安定性が不足していると塗布法による製造が不可能であるといった問題があった。また、ディスク製造時に問題となる色素の塗工性、乾燥負荷の点に問題があった。本発明者らは、上記の問題が特定の構造のアゾ色素を使用すると解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

本発明は上記従来技術の問題点に鑑み成されたものであり、本発明の第1の目的は、波長600～680nmの短波長のレーザー光および／または450nm以下のレーザー光を照射して情報の高密度記録及び再生が可能であり、かつ優れた記録特性を有する光情報記録媒体を提供することにある。

本発明の第2の課題は、光、高温及び高湿度に対して安定な記録層を設計することによって、記録情報の長期保存に耐え得る光情報記録媒体を提供することにある。

第3の目的は、ディスク製造時に問題となる色素溶解性、塗工性、乾燥負荷が改良された色素を提供することである。

【0008】

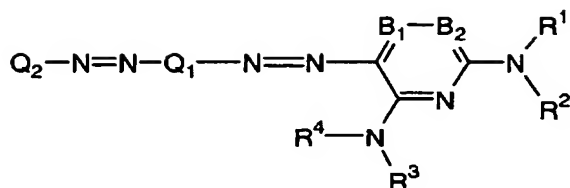
【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、下記の構成により解決された。

1. 基板上にレーザー光照射による情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(I)で表わされる色素を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

【0009】

【化 7】



(I)

【0010】

式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立に、水素原子または置換基を表わす。 B_1 および B_2 は、各々 $=CR^5-$ および $-CR^6=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^5-$ または $-CR^6=$ を表す。 R^5 、 R^6 は各々独立に、水素原子または置換基を表わす。 Q_1 は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換の2価のヘテロ環基を表わす。 Q_2 は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

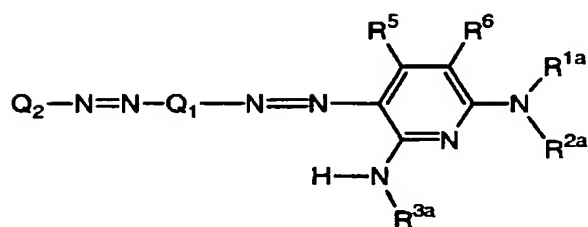
2. 一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わすことを特徴とする 1. 記載の光情報記録媒体。

3. 記録層に含有される色素が下記一般式 (II) で表されることを特徴とする

1. に記載の光情報記録媒体:

【0011】

【化 8】



(II)

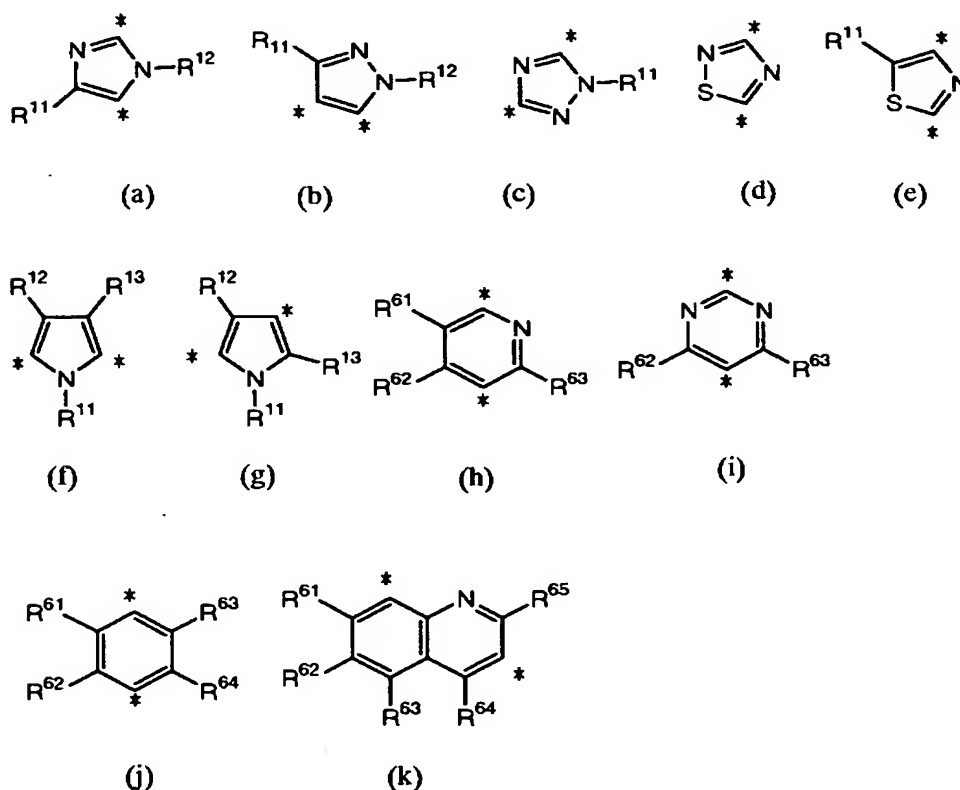
【0012】

一般式 (II) 中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} は、各々独立に、水素原子、置換もしくは無

置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。R⁵、R⁶は、各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。Q₂ は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。Q₁ は、下記の式 (a) ~ (k) から選択される構造の基を表わす。これらは2価の連結基であり、連結可能な位置 (*) がどの方向のアゾ基と連結されても良い。

【0013】

【化9】



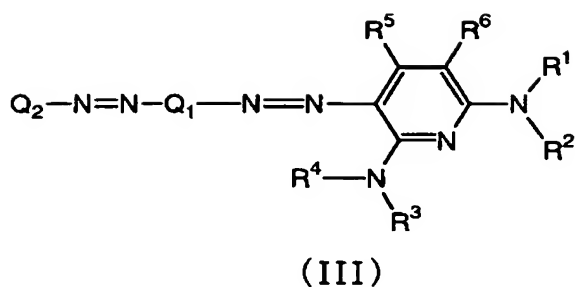
【0014】

式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵は各々独立に水素原子、または置換基を表わす。

4. 基板上にレーザー光照射による情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式 (III) で表わされる色素と金属、または金属酸化物とから形成される金属アゾキレート色素を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

【0015】

【化10】



【0016】

式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立に、水素原子、もしくは置換基を表わす。 Q_1 は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換の2価のヘテロ環基を表わす。 Q_2 は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

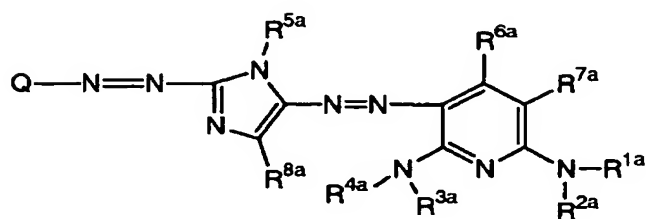
5. 前記色素層の屈折率 (n) が、 $2.0 < n < 2.7$ であり、消衰係数 (k) が、 $0.03 < k < 0.10$ であることを特徴とする1.～4.に記載の光情報記録媒体。

6. 下記一般式 (IV) で表されることを特徴とする色素。

【0017】

一般式 (IV)

【化11】



【0018】

一般式 (IV) 中、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} は、各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{8a} は、各々独立に、水素原

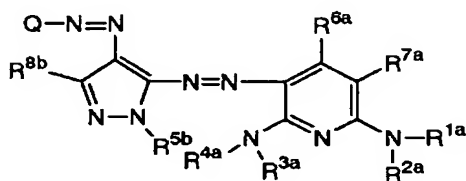
子又は置換基を表わす。Qは置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

7. 下記一般式 (V) で表されることを特徴とする色素。

【0019】

一般式 (V)

【化12】



【0020】

一般式 (V) 中、R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}、R^{4a}、R^{5b}は、各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。R^{6a}、R^{7a}、R^{8b}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。Qは置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の光情報記録媒体の実施の形態について詳細に説明する。

【0022】

本発明の光情報記録媒体は、基板上にレーザー光の照射により情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、一般式 (I) で表わされる特定の構造のアゾ色素および／または金属アゾキレート色素を含有することを特徴とする光情報記録媒体である。

式 (I) 中、R¹、R²、R³、R⁴は、各々独立に、水素原子もしくは置換基である。その具体例は、R⁵、R⁶の説明で後述するものを挙げることができる。その中でも好ましくは、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基、置換または無置換のアシル基、置換または無置換のアミノカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ア

リールオキシカルボキシル基を表わす。更に好ましくは、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基である。R¹とR²、及びR³とR⁴が互いに結合して環構造を形成しても良い。

R¹、R²、R³、R⁴は、好ましくは、アルキル基（炭素数1～20の置換もしくは無置換のアルキル基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、i-プロピル、t-ブチル、n-オクチル、n-オクタデシル、2-メトキシエチル、3-クロロプロピル）、アリール基（炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリール基、例えば、フェニル、ナフチル、p-メトキシフェニル、m-クロロフェニル、p-ジエチルアミノフェニル）、ヘテロ環基（炭素数1～20の置換もしくは無置換のヘテロ環基、例えば、2-ピリジル、2-フリル）である。R¹とR²、R³とR⁴の組のうち、どちらか一方は水素原子であり、他方が水素原子ではないことが好ましい。

更に好ましくは、R¹、R²のどちらかは、炭素数1～20の置換もしくは無置換のアルキル基又は、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリール基であり、他方が水素原子であることが好ましい。R³、R⁴のどちらかは、炭素数1～20の置換もしくは無置換のアルキル基又は、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリール基であり、他方が水素原子であることが好ましい。

【0023】

B₁およびB₂は、各々=C R⁵-および-C R⁶=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R⁵-または-C R⁶=を表す。R⁵、R⁶は各々独立に、水素原子もしくは置換基を表わす。B₁およびB₂は、各々=C R⁵-および-C R⁶=を表すことが好ましい。

【0024】

R⁵、R⁶は、各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。置換基は、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシ

ルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0025】

更に詳しくは、 R^5 、 R^6 は、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 t -ブチル、 n -オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4- n -ドデシルシクロヘキシル）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔1, 2, 2〕ヘプタン-2-イル、ビスシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケン

の水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)、ビシクロアルケニル基(置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル)を包含するものである。)、アルキニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基、アリール基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、ヘテロ環基(好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニル

カルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジー-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルーアニリノ、ジフェニルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルーメトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキ

シカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N、N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結

合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオール-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)を表わす。

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で

置換されていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

R⁵は、好ましくは、水素原子、炭素数1～6の無置換アルキル基、炭素数2～20の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、炭素数3～20の置換もしくは無置換のアミノカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基である。

R⁶は、好ましくは、水素原子、炭素数1～20の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリール基である。更に好ましくは、炭素数1～6の無置換アルキル基である。

Q₂、及びQは各々独立に、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

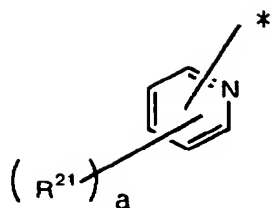
【0026】

一価のヘテロ環基の例として以下の(A-1)～(A-25)を挙げることができる。

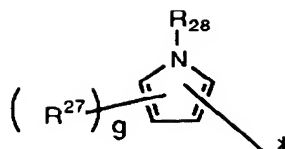
【0027】

【化 13】

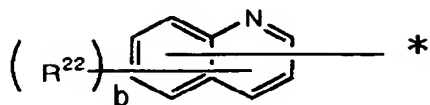
(A-1)



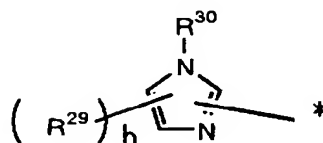
(A-7)



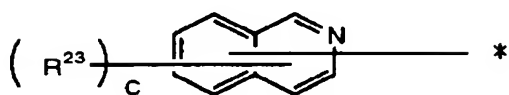
(A-2)



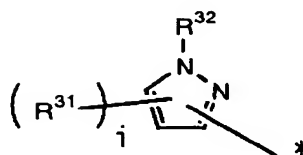
(A-8)



(A-3)

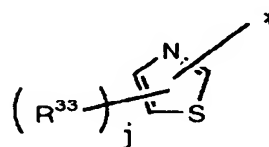
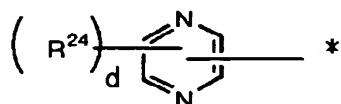


(A-9)



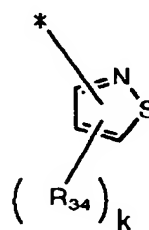
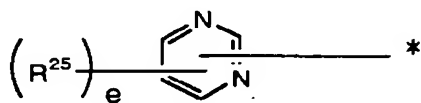
(A-4)

(A-10)



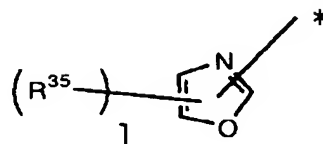
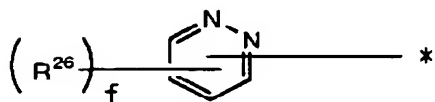
(A-5)

(A-11)



(A-6)

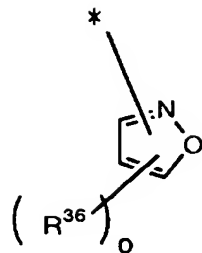
(A-12)



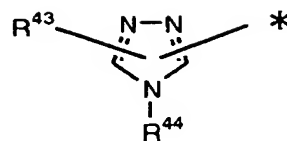
【0028】

【化 14】

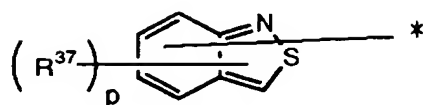
(A-13)



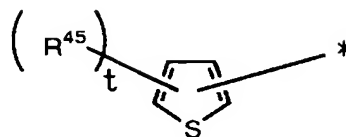
(A-19)



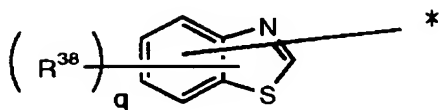
(A-14)



(A-20)



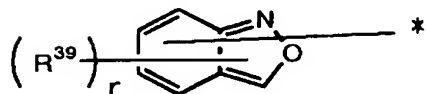
(A-15)



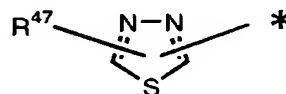
(A-21)



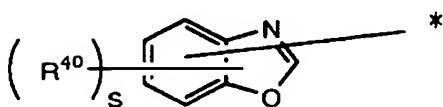
(A-16)



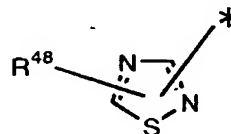
(A-22)



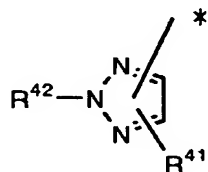
(A-17)



(A-23)



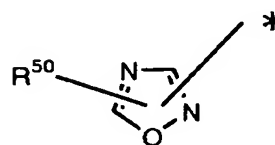
(A-18)



(A-24)



(A-25)



【0029】

式中、 $R^{21} \sim R^{50}$ は、各々独立に、水素原子、または置換基である。置換基の例は、 R^5 、 R^6 の説明で述べたものである。

b 、 c は、0から6の整数である。

a 、 p 、 q 、 r は、0から4の整数である。

d 、 e 、 f 、 g 、 t 、 u は、0から3の整数である。

h 、 i 、 j 、 k 、 l 、 o は、0から2の整数である。

$a \sim u$ が2以上のとき、2つ以上存在する $R^{21} \sim R^{50}$ で表される置換基は、同じでも異なっても良い。

【0030】

Q_2 及び Q の構造の中で好ましくは置換または無置換のアリール基である。

【0031】

式中、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は、各々独立に、水素原子、または、置換基を表す。置換基としては、前述の R^5 、 R^6 の説明で述べたものを例として挙げることができる。

【0032】

Q_1 は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わし、その構造上2価の連結基となる。2価のヘテロ環基の例としては先に挙げた(A-1)～(A-25)の環が2価連結可能となるもの、すなわち、 $R^{21} \sim R^{50}$ のどれかが連結部分であるようなものが挙げられる。

【0033】

Q_1 として好ましくは前記の式(a)～(k)から選択される構造の基を表わす。これらは2価以上の連結基であり、連結可能な位置(*)がどの方向のアゾ基と連結されても良い。

式(I)で表される色素のなかでも、前記一般式(II)で表されるものが最も好ましい。

一般式(II)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。 R^5 、 R^6 は、各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。 Q

2 は置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。Q₁ は、前記の式 (a) ~ (k) から選択される構造の基を表わす。これらは 2 価以上の連結基であり、連結可能な位置 (*) がどの方向のアゾ基と連結されても良い。

式 (a) ~ (k) 中、R¹¹, R¹², R¹³, R⁶¹, R⁶², R⁶³, R⁶⁴, R⁶⁵ は各々独立に水素原子、または置換基を表わす。置換基としては、前述の式 (I) の R⁵, R⁶ の説明で述べたものを例として挙げることができる。

【0034】

式 (II) 中の R^{1a}, R^{2a}, R^{3a} の例と好ましい範囲は式 (I) の R¹, R², R³ の例と好ましい範囲と同じであり、式 (II) 中の R⁵, R⁶ の例と好ましい範囲は式 (I) 中の B₁, B₂ の説明に記載されている R⁵, R⁶ の例と好ましい範囲と同じである。

【0035】

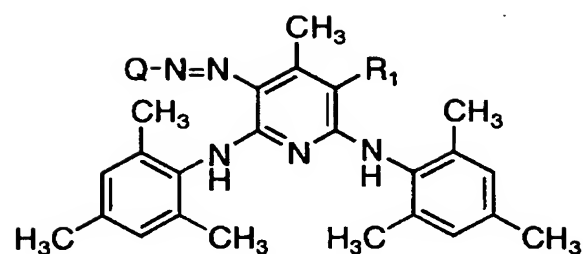
該色素は、色素層とされたときの屈折率 (n) が、 $2.10 < n < 2.50$ であり、消衰係数 (k) が、 $0.03 < k < 0.09$ であるものが好ましい。屈折率と消衰係数は、回転光子法 (エリプソメーター) で容易に計測できる。測定装置としては、J. A. WOOL LAM 社の モデル V-VASE-S が挙げられる。

【0036】

本発明に用いるアゾ色素の具体例を以下に例示する。具体例によって、本発明は制限されない。

【0037】

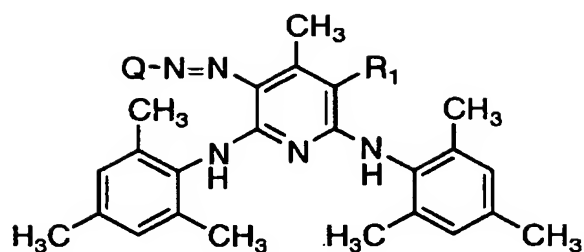
【化15】



色素	Q	R ₁
1)		H
2)		H
3)		CN
4)		CN
5)		CN
6)		CN
7)		CO ₂ C ₂ H ₅
8)		Cl

【0038】

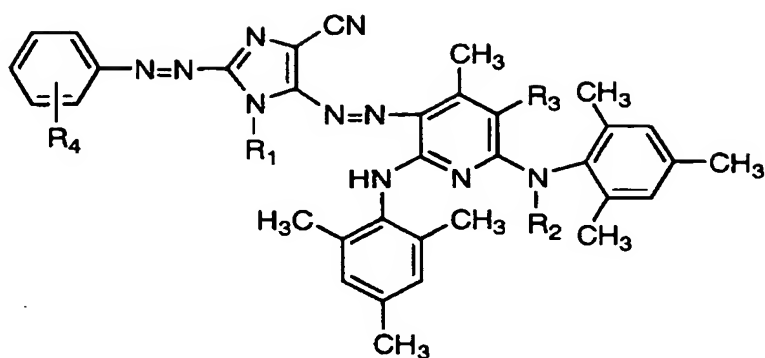
【化16】



色素	Q	R ₁
9)		H
10)		H
11)		H
12)		CN
13)		H
14)		H
15)		H
16)		H

【0039】

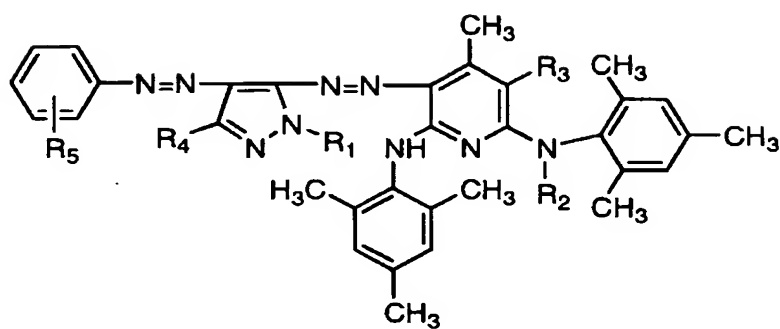
【化 17】

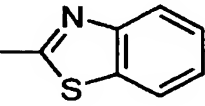
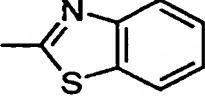
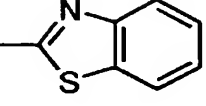
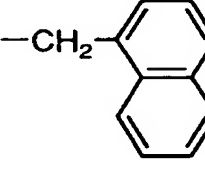


色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
17)		H	CN	H
18)			CN	2-SCH ₃
19)			H	2-CH ₂ CH ₂ CH ₃
20)	CH ₂ CH ₂ CH ₃		CN	4-OCH ₃

【0040】

【化 18】

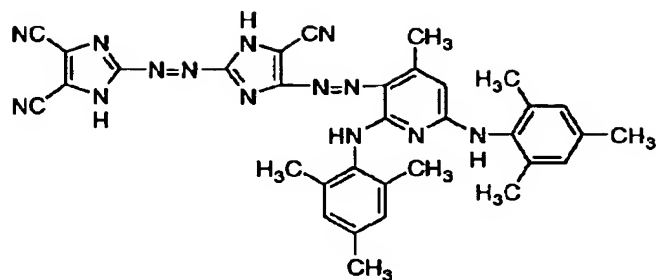


色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
21)	H	H	H	CH ₃	2,4,6-trisCH ₃
22)		H	H	CH ₃	2,4,6-trisCH ₃
23)			CN	CN	H
24)		H	CN	CN	2-CH ₂ CH ₃
25)	-CH ₂ CH ₃ OCH ₃	H	CN	CN	2-SCH ₃

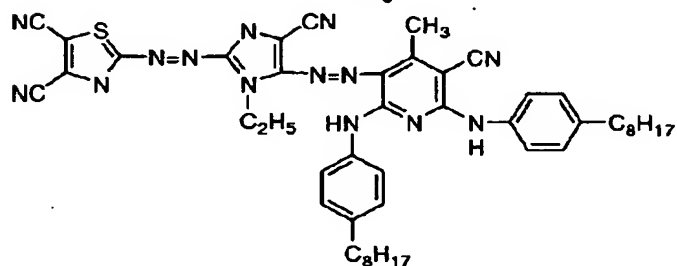
【0041】

【化 19】

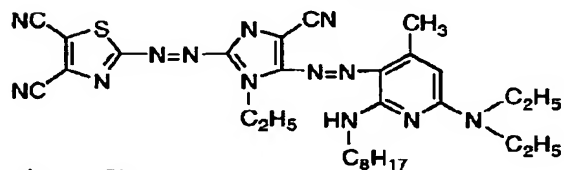
色素26)



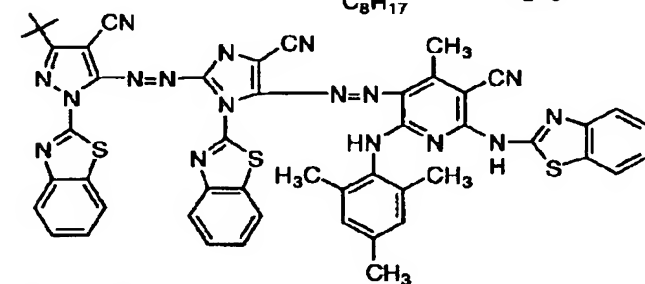
色素27)



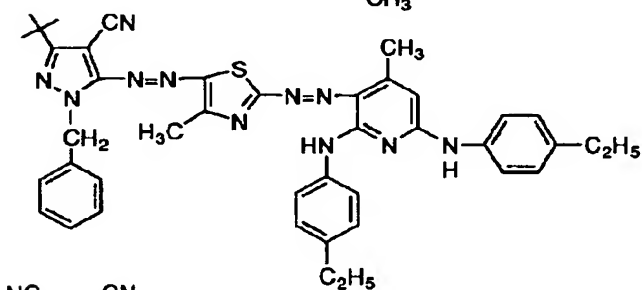
色素28)



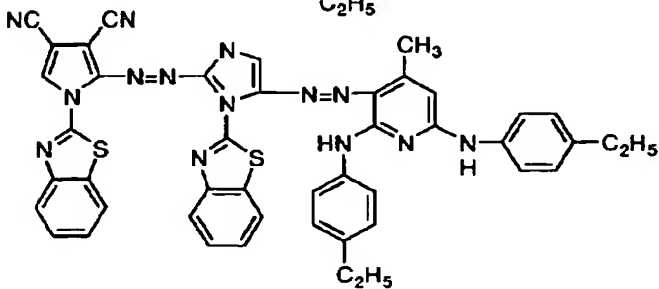
色素29)



色素30)



色素31)



【0042】

色素32 色素17のNiキレート

色素 33	色素 17 の亜鉛キレート
色素 34	色素 18 の Ni キレート
色素 35	色素 21 の Ni キレート
色素 36	色素 21 の亜鉛キレート
色素 37	色素 21 の銅キレート
色素 38	色素 22 の Ni キレート
色素 39	色素 23 の Al キレート
色素 40	色素 23 の亜鉛キレート

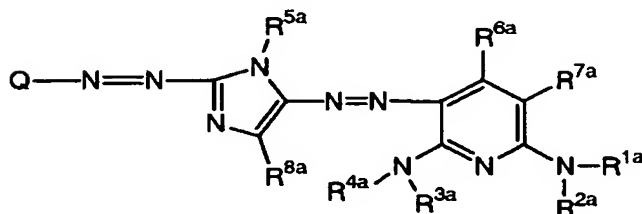
【0043】

本発明の色素のうち、下記一般式 (IV)、(V) のものに関しては発明者が鋭意研究の結果、光情報記録媒体に適用するに好ましいものとして新規に合成したものである。

一般式 (IV)

【0044】

【化20】



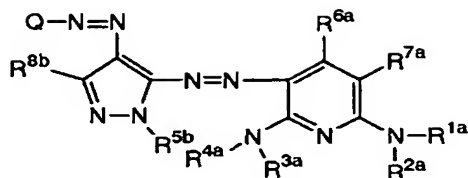
【0045】

一般式 (IV) 中、R1a、R2a、R3a、R4a、R5aは、各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。R6a、R7a、R8aは、各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。Qは置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

一般式 (V)

【0046】

【化 2 1】



【0047】

一般式 (V) 中、R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}、R^{4a}、R^{5b}は、各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。R^{6a}、R^{7a}、R^{8b}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。Qは置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

一般式 (III) において、R¹～R⁶、Q₁及びQ₂ は一般式 (I) におけると同義であり、例と好ましい範囲も同様である。

一般式 (IV) 及び (V) において、R^{6a}、R^{7a}、R^{8a}、及びR^{8b}は一般式 (I) におけるR¹～R⁴と同義であり、例と好ましい範囲も同様である。R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}、R^{4a}、R^{5a}、R^{5b}は一般式 (II) におけるR^{1a}～R^{3a}と同義であり、例と好ましい範囲も同様である。

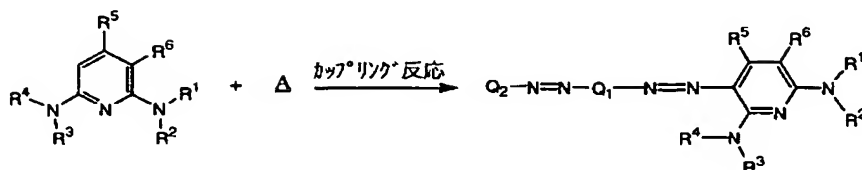
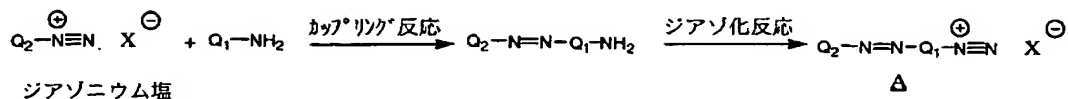
【0048】

一般式 (IV)、(V) 以外の本発明の色素は、一般的なジスアゾ色素の合成法、例えば特開昭59-133259に記載の合成法などによって合成できる。下記に一般的な合成ルート1)、2)、3)を示している。

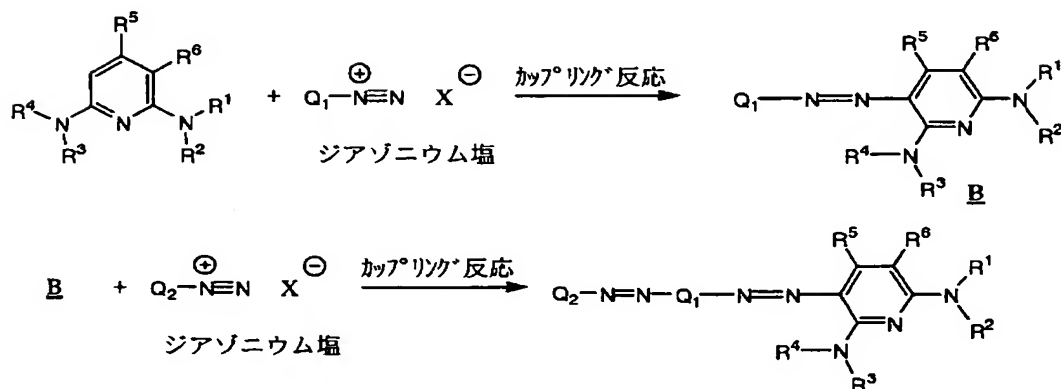
【0049】

【化 2 2】

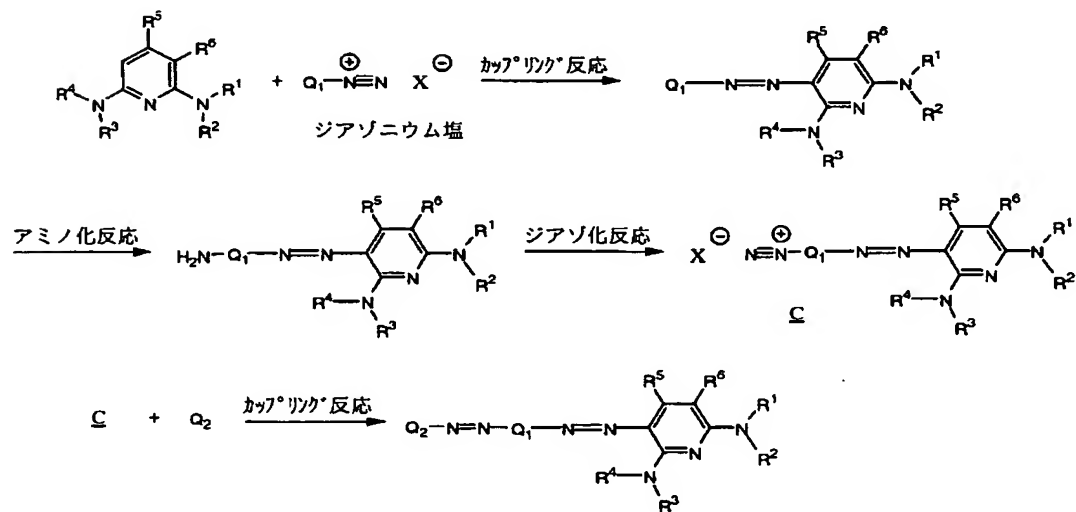
1)



2)



3)



【0050】

合成中間体の $R^1 \sim R^6$ 、 Q_1 、 Q_2 はそれぞれ一般式 (I) の $R^1 \sim R^6$ 、 Q_1 、 Q_2 と同義である。また X は対イオンをあらわす。

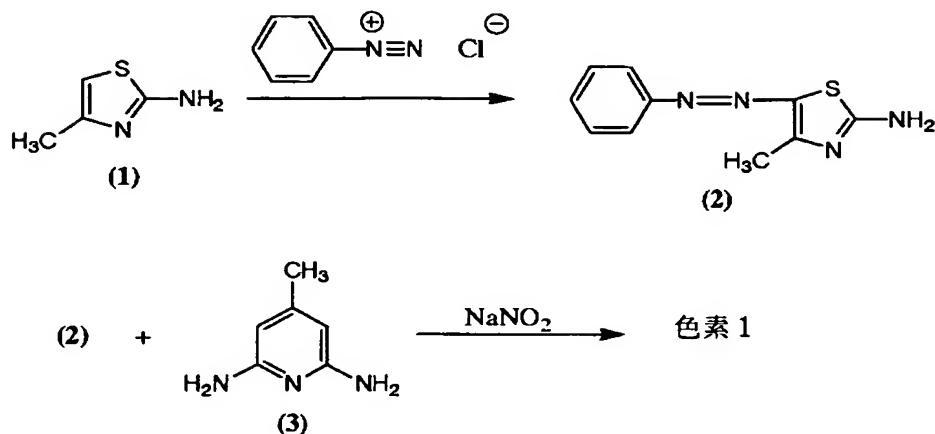
【0051】

< 合成例 1 >

例示化合物として挙げた色素 1 の合成法を以下に示す。

【0052】

【化 2 3】



【0053】

－工程 1－

原料 (1) の塩酸塩 10 g を氷水 110 g に溶解し、これに別途アニリン 6.2 g より調整したベンゼンジアゾニウムクロリドの塩酸水溶液を氷冷下添加し、これに酢酸ナトリウムを加えて pH を 4 にした。この反応液を室温で 30 分攪拌後析出した固体を濾取して (2) を 14 g 得た。

【0054】

－工程 2－

中間体 (2) 14 g および (3) 23 g を蟻酸 200 ml 中に溶解し、10℃以下に冷却しつつ亜硝酸ナトリウム 4.5 g を添加した。この反応液を室温で 30 分攪拌後析出した固体を濾取後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して色素 1 を 20 g 得た。

得られた色素 1 について、マススペクトルを測定し、構造の同定を行った。(M⁺=589)

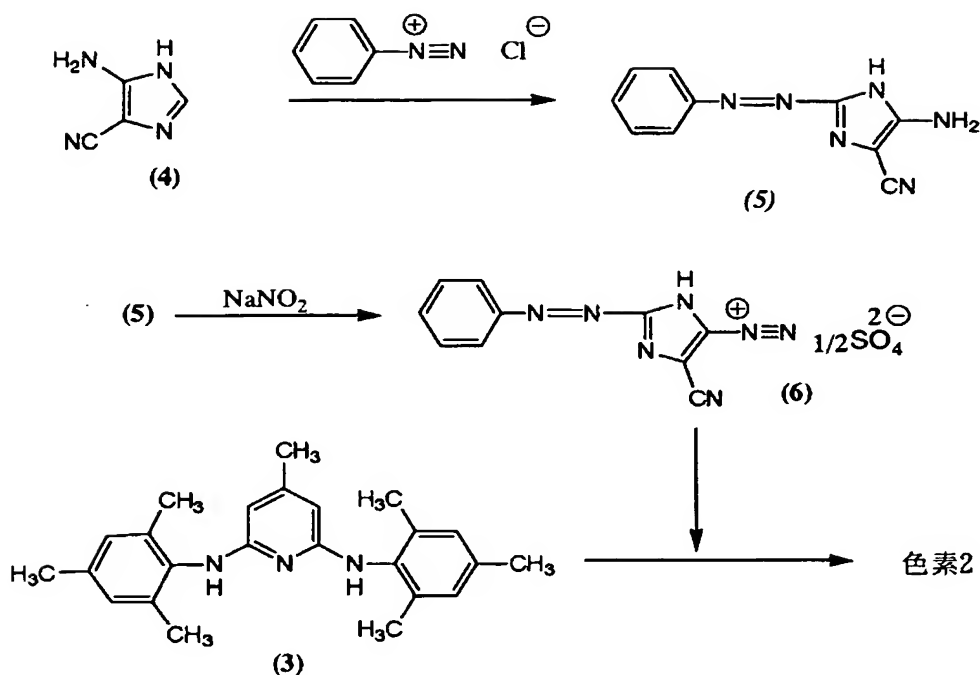
【0055】

< 合成例 2 >

例示化合物として挙げた色素 2 の合成法を以下に示す。

【0056】

【化 2 4】



【0057】

－工程 1－

原料 (4) 3.6 g をメタノール 66 ml に溶解し、これに別途アニリン 3 g より調整したベンゼンジアゾニウムクロリドの塩酸水溶液を氷冷下添加し、これに酢酸ナトリウムを加えて pH を 4 にした。この反応液を室温で 30 分攪拌後析出した固体を濾取して (5) を 4.3 g 得た。

【0058】

－工程 2－

中間体 (5) 4.3 g を酢酸 45 ml、リン酸 45 ml に溶解し、0℃以下に冷却しつつニトロシル硫酸の硫酸溶液 (30%) 10 ml を添加した。このように調整した (6) の溶液を (3) 7 g のメタノール 200 ml、ピリジン 80 ml 溶液に 10℃以下で添加し、得られる結晶を濾取後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して色素 2 10 g を得た。

得られた色素 2 について、マスペクトルを測定し、構造の同定を行った。 $(M^+ = 583)$

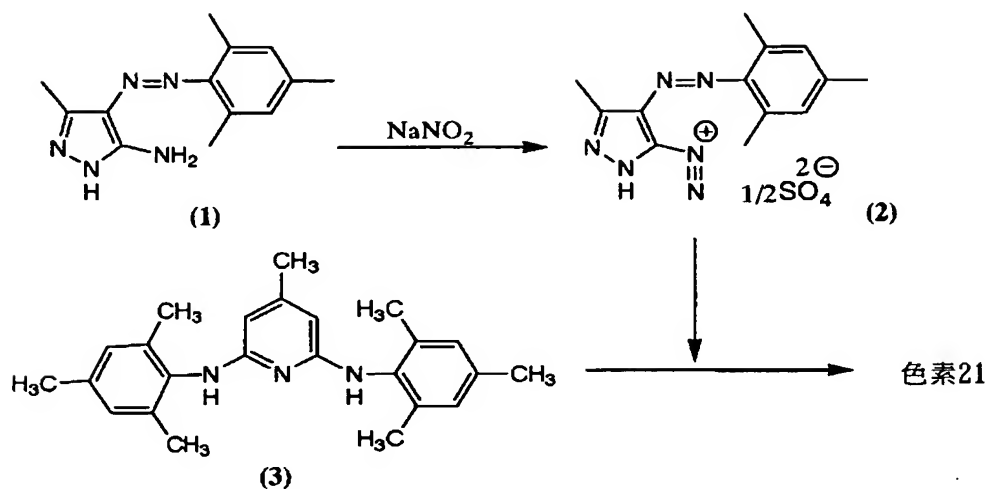
【0059】

<合成例3>

例示化合物として挙げた色素21、色素22の合成法を以下に示す。

【0060】

【化25】



【0061】

—工程1—

原料(1) 1. 6 g を酢酸 15 ml、リン酸 15 ml に溶解し、0℃以下に冷却しつつニトロシル硫酸の硫酸溶液(40%) 2 ml を添加した。このように調整した(2)の溶液を(3) 2. 4 g のアセトン 20 ml、ピリジン 30 ml 溶液に10℃以下で添加し、得られる結晶を濾取後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して色素21 3. 8 g を得た。

得られた色素21について、マスペクトルを測定し、構造の同定を行った。($M^+=613$)

【0062】

—工程2—

色素21 1. 0 g をDMSO 10 ml に溶解し、2-クロロベンゾチアゾール 0. 6 g、炭酸カリウム 0. 45 g を加えて1時間加熱還流した。反応液を水にあげて得られる結晶を濾取後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して色素2 1. 1 g を得た。

得られた色素22について、マスペクトルを測定し、構造の同定を行った。(

M⁺=747)

【0063】

本発明では、前述のアゾ色素と金属又は金属酸化物とでキレートアゾ色素を形成させて用いることができる。金属としては、遷移金属が好ましく、中でも、Ni²⁺、Co²⁺、Zn²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Cu²⁺、Cr³⁺、が好ましい。その中でも、Ni²⁺、Co²⁺、Zn²⁺が好ましい。

【0064】

本発明の光記録ディスクには、前述のアゾ色素と従来公知の光記録ディスク用の色素を併用しても良い。色素としては、アゾキレート色素、オキソノール色素、シアニン色素、フタロシアニン色素が挙げられる。

【0065】

本発明の光情報記録媒体は、基板上に前記の特定の構造のアゾ色素を含有する記録層を有する。本発明の光情報記録媒体には、種々の構成のものが含まれる。本発明の光情報記録媒体は、一定のトラックピッチのプレグループが形成された円盤状基板上に記録層、光反射層および保護層をこの順に有する構成、あるいは該基板上に光反射層、記録層および保護層をこの順に有する構成であることが好ましい。また、一定のトラックピッチのプレグループが形成された透明な円盤状基板上に記録層及び光反射層が設けられてなる二枚の積層体が、それぞれの記録層が内側となるように接合された構成も好ましい。

【0066】

本発明の光情報記録媒体は、DVD-Rに適用する場合には、トラックピッチ0.6～0.9 μmのプレグループが形成された、厚さが0.6±0.1 mmの透明な円盤状基板の該プレグループが設けられた側の表面に記録層が設けられてなる2枚の成層体をそれぞれ記録層が内側となるように接合する。プレグループの深さは、0.05～100 μmの範囲にあり、好ましくは、0.1～50 μmである。

本発明の光情報記録媒体を書き込みが450 nm以下の波長のレーザーによる光ディスクに適用する場合は、該トラックピッチは0.2～0.8 μmの範囲にあることが好ましく、更に0.25～0.6 μmの範囲にあることが好ましく、

更に $0.27 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

プレグループの深さは、 $0.03 \sim 0.18 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、更に $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、特に $0.06 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0067】

本発明の光情報記録媒体として、円盤状基板上に記録層、光反射層、及び保護層をこの順に有する構成のものを例にとって、以下にその製造方法を説明する。

本発明の光情報記録媒体の基板は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えばガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0068】

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に $0.005 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0069】

記録層の形成は、前記色素化合物、更に所望によりクエンチャー、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行うことができる。塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、乳酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1, 2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチルシクロヘキサンなどの炭化水素；ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独で、あるいは二種以上を組み合わせで使用することができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0070】

結合剤を使用する場合に、結合剤の例としては、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、一般に色素に対して0.01倍量～50倍量（質量比）の範囲にあり、好ましくは0.1倍量～5倍量（質量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液中の色素の濃度は、一般に0.01～

10質量%の範囲にあり、好ましくは0.1～5質量%の範囲にある。

【0071】

塗布方法としては、スプレー法、スピコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は一般に20～500 nmの範囲にあり、好ましくは30～300 nmの範囲にあり、より好ましくは50～100 nmの範囲にある。

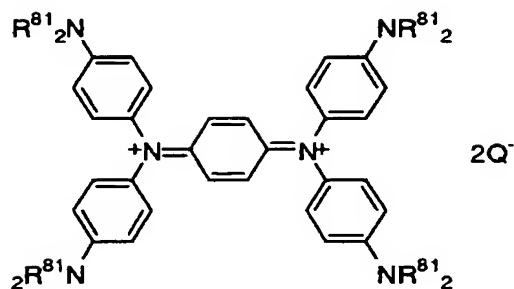
【0072】

記録層には、記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。褪色防止剤としては、一般的に一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。その具体例としては、特開昭58-175693号、同59-81194号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-54892号、同60-47069号、同63-209995号、特開平4-25492号、特公平1-38680号、及び同6-26028号等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学会誌1992年10月号第1141頁などに記載のものを挙げることができる。好ましい一重項酸素クエンチャーの例としては、下記の一般式(Q)で表される化合物を挙げることができる。

一般式(Q)：

【0073】

【化 26】



【0074】

(但し、 R^{81} は置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、そして Q^- はアニオンを表わす。)

一般式 (Q) において、 R^{81} は置換されていてもよい炭素数 1～8 のアルキル基が一般的であり、無置換の炭素数 1～6 のアルキル基が好ましい。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子 (例、F、Cl)、アルコキシ基 (例、メトキシ、エトキシ)、アルキルチオ基 (例、メチルチオ、エチルチオ)、アシル基 (例、アセチル、プロピオニル)、アシルオキシ基 (例、アセトキシ、プロピオニルオキシ)、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アルケニル基 (例、ビニル)、アリール基 (例、フェニル、ナフチル) を挙げることができる。これらの中で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基が好ましい。 Q^- のアニオンの好ましい例としては、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、及び SbF_6^- を挙げることができる。

一般式 (Q) で表される化合物例を表 1 に記載する。

【0075】

【表 1】

表 1

化合物番号	R ²¹	Q ⁻
Q-1	CH ₃	ClO ₄ ⁻
Q-2	C ₂ H ₅	ClO ₄ ⁻
Q-3	n-C ₃ H ₇	ClO ₄ ⁻
Q-4	n-C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻
Q-5	n-C ₆ H ₁₃	ClO ₄ ⁻
Q-6	n-C ₈ H ₁₇	SbF ₆ ⁻
Q-7	n-C ₈ H ₁₇	BF ₄ ⁻
Q-8	n-C ₈ H ₁₇	AsF ₆ ⁻

【0076】

前記一重項酸素クエンチャーなどの褪色防止剤の使用量は、色素の量に対して、通常0.1～50質量%の範囲であり、好ましくは、0.5～45質量%の範囲、更に好ましくは、3～40質量%の範囲、特に好ましくは5～25質量%の範囲である。

【0077】

記録層に隣接して、情報の再生時における反射率の向上の目的で光反射層を設けることが好ましい。光反射層の材料である光反射性物質はレーザーに対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。特

に好ましくは、Au 金属、Ag 金属、Al 金属あるいはこれらの合金であり、最も好ましくは、Ag 金属、Al 金属あるいはそれらの合金である。光反射層は、例えば、上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより基板もしくは記録層の上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般的には 10～300 nm の範囲にあり、50～200 nm の範囲にあることが好ましい。

【0078】

光反射層もしくは記録層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層を設けることが好ましい。なお、DVD-R 型の光情報記録媒体の製造の場合と同様の形態、すなわち二枚の基板を記録層を内側にして張り合わせる構成をとる場合は、必ずしも保護層の付設は必要ではない。保護層に用いられる材料の例としては、SiO、SiO₂、MgF₂、SnO₂、Si₃N₄等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV 硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、例えばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して反射層上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV 硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV 光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV 吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には 0.1 μm～1 mm の範囲にある。以上の工程により、基板上に、記録層、光反射層そして保護層、あるいは基板上に、光反射層、記録層そして保護層が設けられた積層体を製造することができる。

【0079】

本発明の光情報記録方法は、上記光情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行れる。まず光情報記録媒体を定線速度または定角速度にて回転させながら、基板側あるいは保護層側から半導体レーザーなどの記録用の光を照射する。この

光の照射により、記録層がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的变化（例えば、ピットの生成）が生じてその光学的特性を変えることにより、情報が記録されると考えられる。本発明においては、DVD-Rに適用する場合は、記録光として、600～700 nm好ましくは、620～680 nm、更に好ましくは、630～670 nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザーが用いられる。

更に、記録光として390～550 nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザーが用いられる光記録ディスクに適用されることも好ましい。その場合の好ましい光源としては390～415 nmの範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザー、中心発振波長515 nmの青緑色半導体レーザー、中心発振波長850 nmの赤外半導体レーザーを光導波路素子を使って半分の波長にした中心発振波長425 nmの青紫色SHGレーザーを挙げることができる。中でも記録密度の点で青紫色半導体またはSHGレーザーを用いることが特に好ましい。上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら半導体レーザーを基板側あるいは保護層側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【0080】

【実施例】

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0081】

【実施例1】

色素1を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、色素濃度1質量%の記録層形成用塗布液を調製した。表面にスパイラルプレグループ（トラックピッチ：0.8 μm、グループの幅：0.4、グループ深さ：0.15 μm）が射出成型により形成されたポリカーボネート基板（直径：120 mm、厚さ：0.6 mm）のそのプリグループ側の表面に、スピンコートにより塗布し、記録層（グループ内厚さ：200 nm）を作成した。

次に、記録層上に銀をスパッタして厚さ約100 nmの光反射層を形成し、基

板上に、記録層及び光反射層がこの順で設けられた成層体を作成した。別に透明なポリカーボネート基板（円盤状保護基板、直径：120 mm、厚さ：0.6 mm）を用意した。そして上記で得られた成層体と円盤状保護基板とを、記録層が内側となるように、接着剤（スリーボンド社製）を用いて接合させた。（厚さ：1.2 mm）。以上の工程により、実施例の係るDVD-R型光記録ディスクを製造した。

【0082】

[実施例2]～[実施例9]

下記表2に記載の色素を用いて、評価用の光ディスクを作成した。

【0083】

[光ディスクとしての評価]

作製したDVD-R型光記録ディスクに線速度3.68 m/秒で14T-EFM信号を発振波長635 nmの半導体レーザーを用いて記録したのち、記録した信号を再生した。最適パワーでの変調度、グループ反射率、及び感度を測定した。記録および記録特性評価はパルステック社製OMT2000を用いて行った。

上記で作成した光ディスクを10万ルクスのメリーゴーランド型の光褪色試験機を用いて耐光性の試験を行った。UVフィルターを用いずに、3日間照射した。表2の結果から、本発明の特徴とするアゾ色素を含有する記録層を有する光記録ディスク（実施例1～9）は、比較化合物aを含む記録層を有する光記録ディスク（比較例1）に比べて、耐光性に優れることがわかる。

又、どのディスクも変調度が高く、高感度であった。

【0084】

【表 2】

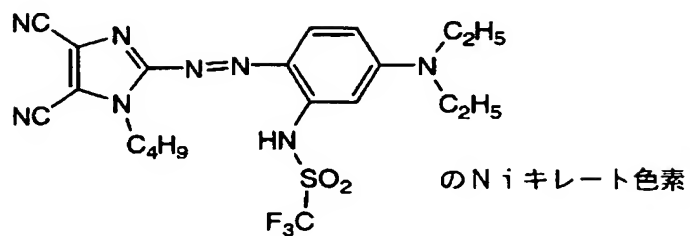
表 2

記録層の 色素化合物		光褪色（残存率）
実施例 1	1	9 0
実施例 2	2	9 1
実施例 3	3	8 6
実施例 4	1 7	9 2
実施例 5	2 0	9 1
実施例 6	2 1	9 2
実施例 7	2 3	8 9
実施例 8	2 6	9 4
実施例 9	3 1	9 1
実施例 1 0	3 2	9 8
実施例 1 1	3 3	9 8
実施例 1 2	3 4	9 6
実施例 1 3	3 5	9 6
比較例 1	a	8 8

【0085】

【化 27】

a 特開平 11-166125 に記載の色素



【0086】

【発明の効果】

本発明の色素を用いることにより、レーザーに対して高い反射率を示し、かつ高い変調度を与える高感度な光情報記録媒体を得ることができる。耐光性に優れた光情報記録媒体を得ることができる。

【要約】

【解決手段】基板上にレーザー光照射による情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式（I）で表わされる色素を含有する光情報記録媒体。

$$\text{Q}_2\text{--N=N--Q}_1\text{--N=N--}\begin{array}{c} \text{B}_1\text{--B}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}\begin{array}{l} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{array}$$

(I)

式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立に、水素原子または置換基を表わす。 B_1 および B_2 は、各々 $=CR^5-$ および $-CR^6=$ を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^5-$ または $-CR^6=$ を表す。 R^5 、 R^6 は各々独立に、水素原子または置換基を表わす。 Q_1 は置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換の2価のヘテロ環基を表わす。 Q_2 は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表わす。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 7 1 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社